



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0022841
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 04월 11일
Date of Application APR 11, 2003

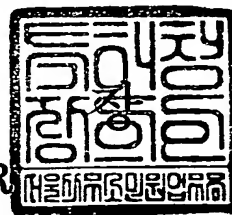
출원인 : 한국과학기술연구원
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY



2004 년 02 월 25 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	2050
【제출일자】	2003.04.11
【국제특허분류】	B01D
【발명의 명칭】	전이금속염과 프탈릭 구조를 포함한 고분자로 구성된 고체 고분자 전해질층 및 다공성 지지막을 포함하는 촉진 수송 분리막
【발명의 영문명칭】	Facilitated Membranes Comprising Porous Support Membranes and Solid Polymer Electrolyte Containg Transition Metal Salts and Polymers Containing Phthalic Structure
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술연구원
【출원인코드】	3-1998-007751-8
【대리인】	
【성명】	주성민
【대리인코드】	9-1998-000517-7
【포괄위임등록번호】	1999-023588-9
【대리인】	
【성명】	장수길
【대리인코드】	9-1998-000482-8
【포괄위임등록번호】	1999-023587-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강용수
【성명의 영문표기】	KANG, Yong Soo
【주민등록번호】	530820-1930517
【우편번호】	136-120
【주소】	서울특별시 성북구 상월곡동 101 동아에코빌아파트 107-302
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김훈식
【성명의 영문표기】	KIM, Hoon Sik
【주민등록번호】	530420-1017812

【우편번호】	136-100
【주소】	서울특별시 성북구 정릉동 1021 대우아파트 106-1305
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김종학
【성명의 영문표기】	KIM, Jong Hak
【주민등록번호】	730705-1031614
【우편번호】	132-033
【주소】	서울특별시 도봉구 쌍문3동 한양아파트 6-1003
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	차국헌
【성명의 영문표기】	CHAR, Kookheon
【주민등록번호】	580717-1001611
【우편번호】	137-044
【주소】	서울특별시 서초구 반포4동 104-16 반포현대빌라 A동 304호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강상욱
【성명의 영문표기】	KANG, Sang Wook
【주민등록번호】	800227-1009111
【우편번호】	130-072
【주소】	서울특별시 동대문구 용두2동 102-188호 13/6
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	원종옥
【성명의 영문표기】	WON, Jongok
【주민등록번호】	630507-2148637
【우편번호】	130-775
【주소】	서울특별시 동대문구 청량리1동 한신아파트 103-602
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

주성민 (인) 대리인

장수길 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 1 면 1,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 10 항 429,000 원

【합계】 459,000 원

【감면사유】 정부출연연구기관

【감면후 수수료】 229,500 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 전이금속염 및 프탈릭 구조를 포함하는 고분자로 구성되며 운전 온도에서 고체 상태인 고분자 전해질층 및 다공성 지지막으로 이루어진, 알켄계 탄화수소 분리용 촉진 수송 분리막에 관한 것이다.

본 발명에 따른 촉진 수송 분리막은 알켄계 탄화수소와 선택적 및 가역적으로 착체를 형성할 수 있는 전이금속염과 이를 해리시킬 수 있는 고분자로 구성된 고체 고분자 전해질 층을 다공성 지지막 위에 형성시켜 제조한다. 특히, 본 발명에 따른 고분자 매트릭스는 전이금속 이온에 배위함으로써 안정화시킬 수 있는 프탈릭 구조를 갖고 있다. 이렇게 제조된 촉진 수송 분리막은 알켄계 탄화수소에 대한 투과성과 선택성이 높을 뿐만 아니라 장시간의 운전 상황에서도 고체 고분자 전해질 안에 있는 전이금속 이온과 고분자 리간드의 착체가 알켄 운반체로서의 활성을 오랫동안 지속하는 특성을 나타낸다.

【색인어】

프탈릭 구조, 전이금속, 알켄계 탄화수소, 촉진 수송 분리막

【명세서】

【발명의 명칭】

전이금속염과 프탈릭 구조를 포함한 고분자로 구성된 고체 고분자 전해질층 및 다공성 지지막을 포함하는 촉진 수송 분리막{Facilitated Membranes Comprising Porous Support Membranes and Solid Polymer Electrolyte Containing Transition Metal Salts and Polymers Containing Phthalic Structure}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 알켄계 탄화수소의 투과성 및 선택성이 개선된 촉진 수송 분리막에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 전이금속염과 전이금속 이온과 착체를 형성할 수 있는 프탈릭 구조를 포함하고 있는 고분자로 구성된 고체 고분자 전해질을 형성하고, 이를 투과성이 좋고 기계적 강도가 우수한 다공성 지지막에 코팅하여 촉진 수송 분리막을 제조함으로써 알켄에 대한 투과성과 선택성이 높을 뿐만 아니라 장시간의 건조한 운전 상황에서도 고체 고분자 전해질 안에 있는 금속과 고분자 리간드의 착체가 알켄계 탄화수소의 운반체로서의 활성을 오랫동안 지속하는 특성을 나타내는 촉진 수송 분리막에 관한 것이다.

<2> 알켄계 탄화수소는 원유의 정제 과정에서 얻어지는 납사의 고온 열분해를 통해 주로 생성되고 있다. 산업적으로 매우 중요하면서 현대 석유화학 산업의 기초를 이루고 있는 알켄계 탄화수소는 흔히 에탄이나 프로판과 같은 알칸계 탄화수소와 함께 생성되기 때문에 알켄계 탄화수소와 알칸계 탄화수소의 분리 기술은 관련 산업에서는 매우 중요한 공정 기술이다.

- <3> 현재 에틸렌/에탄 및 프로필렌/프로판과 같은 알켄/알칸의 혼합물의 분리에는 고전적인 증류법이 주로 이용되고 있다. 그런데 알켄/알칸의 혼합물의 경우 분리하고자 하는 분자의 크기가 비슷하고 상대 휘발도 등과 같은 물리적 성질 또한 비슷하기 때문에 이들 혼합물의 분리에는 대규모 설비 투자와 높은 에너지 비용이 요구된다.
- <4> 예를 들면, 현재 이용되고 있는 증류법에서는 에틸렌/에탄의 분리를 위해 120-160단 정도의 증류탑을 -30°C 의 온도 및 약 20기압의 고압에서 운전해야 하며, 프로필렌/프로판의 분리를 위해서는 180-200단 정도의 증류탑을 -30°C 의 온도 및 수기압에서 환류비 10 이상으로 운전하는 것이 필요하다. 따라서, 대규모 설비 투자와 높은 에너지 비용을 요구하는 기존의 증류법을 대체할 수 있는 새로운 분리 공정의 개발이 지속적으로 요구되어 왔다.
- <5> 설비 투자 비용과 운전 비용이 큰 기존의 증류법을 대체할 수 있는 분리 공정으로서 고려해 볼 수 있는 것이 분리막을 이용한 방법이다. 분리막 기술은 지난 수 십년간 질소/산소 분리, 질소/이산화탄소 분리 및 질소/메탄의 분리 등과 같은 기체 혼합물의 분리 분야에서 괄목할 만한 진전을 보여왔다.
- <6> 그러나, 알켄/알칸과 같은 혼합물의 경우에는 분자의 크기와 물리적 성질이 매우 비슷하기 때문에 고전적인 기체 분리막으로는 만족할 만한 분리 성능을 얻을 수 없었다. 알켄/알칸과 같은 혼합물에 대하여 우수한 분리 성능을 얻을 수 있는 분리막으로서, 고전적인 기체 분리막과는 다른 개념에 근거한 촉진 수송 분리막을 들 수 있다.
- <7> 분리막을 이용한 혼합물의 분리 공정에서는 혼합물을 구성하는 각 성분의 투과도의 차에 따라 분리가 이루어진다. 대부분의 분리막 소재에 있어서는 투과도와 선택도가 서로 역의 상관 관계를 갖기 때문에 응용에 많은 제한을 주고 있다. 그런데 촉진 수송 현상을 응용하면 투과도와 선택도를 동시에 증가시킬 수 있기 때문에 응용 범위를 크게 증가시킬 수 있다. 분리

막에 혼합물 중 특정 성분과 선택적 및 가역적으로 반응할 수 있는 운반체가 있는 경우 이들의 가역 반응으로 인하여 물질 전달이 추가로 일어나 물질 전달이 촉진된다. 따라서 전체의 물질 전달은 픽의 법칙(Fick's law)과 운반체에 의한 물질 전달의 합으로 나타낼 수 있으며 이 현상을 촉진 수송이라 한다.

<8> 촉진 수송의 개념을 사용하여 제작된 막으로 지지 액막(supported liquid membrane)을 들 수 있다. 지지 액막은 물질의 이동을 촉진시킬 수 있는 운반체를 물과 같은 용매에 녹인 용액을 다공성 박막에 충전하여 제조된다. 이러한 형태의 지지 액막은 어느 정도 성공을 거두었다.

<9> 예를 들면, 스타이겔만(Steigelmann)과 휴즈(Hughes) (미국 특허 제3,758,603호 및 미국 특허 제3,758,605호)는 이러한 형태의 막을 사용하여 에틸렌/에탄의 선택도가 400-700 정도이고 에틸렌의 투과도가 60 GPU [$1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$]인 지지 액막을 제조하였는데, 이러한 투과 분리 성능은 상당히 만족스러운 결과이다. 그러나, 이와 같은 지지 액막은 습한 상태에서만 촉진 수송 현상을 나타내는 성질이 있어 시간이 지남에 따라 용매가 손실되고 분리 성능이 감소하여 초기의 투과 분리 성능을 장시간 지속할 수 없다는 본질적인 문제점을 가지고 있다.

<10> 이러한 지지 액막이 가지는 문제점을 보완하기 위해서 이온 교환 수지에 적절한 이온을 치환시킴으로써 촉진 수송 능력을 갖게 하는 방법이 기무라(Kimura) 등에 의해서 고안되었다 (미국 특허 제4,318,714호). 그러나, 이러한 이온 교환 수지막도 지지 액막과 마찬가지로 습한 조건에서만 촉진 수송 현상을 보이는 단점이 있다.

<11> 또 한가지 방법으로서 호(Ho)에 의해 제안된 것으로서 폴리비닐알코올과 같이 물에 녹는 유리상 고분자를 사용하여 착체를 만드는 방법이 있다 (미국 특허 제5,015,268호 및 동 제

5,062,866호 참조). 그러나, 이 경우에도 공급(feed) 기체를 물에 통과시켜 수증기로 포화시키거나 에틸렌 글리콜이나 물을 사용하여 막을 팽윤시켰을 경우에만 만족스러운 결과를 얻을 수 있다는 단점이 있었다.

<12> 위에 예시한 모든 경우는 분리막을 물이나 이와 유사한 용매를 함유하도록 한 습한 상태를 유지해 주어야 하는 경우이다. 이런 막들을 이용하여 알켄/알칸과 같이 물과 같은 용매를 함유하지 않은 건조한 탄화수소 기체 혼합물을 분리할 경우에는 시간에 따른 용매의 손실이 불가피하다. 따라서 분리막을 항상 습한 상태로 유지하기 위해 용매를 주기적으로 보충해 주는 방법이 고안되어야 하나 이런 방법은 실제 공정에 적용 가능성이 희박하며 또 이런 종류의 막은 안정하지 못하다.

<13> 크라우스(Kraus) 등(미국 특허 제4,614,524호)은 다른 방법을 사용하여 축진 수송 분리막을 개발하였다. 이 발명에 의하면 나피온(Nafion)과 같은 이온 교환막에 전이금속 이온을 치환한 후 글리세롤 등을 사용하여 가소화하였다. 그러나, 이 막은 건조한 공급물을 사용하였을 경우에 에틸렌/에탄의 선택도가 약 10 정도로 낮아서 실용화될 수 없었으며, 가소제를 사용하지 않았을 경우에는 선택성을 보이지 않았을 뿐만 아니라 시간이 지남에 따라 가소제가 손실되었다.

<14> 앞에서 설명한 바와 같이 일반적인 고분자 분리막을 사용하여서는 분자 크기와 물리적 성질이 비슷한 알켄/알칸 혼합물을 분리하지 못하므로 알켄만을 선택적으로 분리할 수 있는 축진 수송 분리막의 사용이 필요하다. 그러나 기존의 축진 수송 분리막은 다공성 막에 운반체가 함유된 용액을 충전시키거나, 휘발성 가소제를 첨가하거나, 공급 기체를 수증기로 포화시키는 등의 방법을 사용하여 운반체의 활성을 유지시켜 주어야 한다. 이러한 기존의 축진 수송 분리막에서는 구성 물질이 시간이 지남에 따라 손실되므로 막의 안정성이 떨어지고, 활성을 유지하

기 위해 주기적으로 첨가해야 하는 수분 등의 용매는 분리된 생성물에서 다시 제거해야 하는 등의 문제점으로 인하여 실용화되지 못하였다.

<15> 따라서, 알켄/알칸계 탄화수소의 분리에 있어 설비 투자 비용과 에너지 비용이 큰 기존의 증류법을 대체하기 위해서는 선택성과 투과성이 높고 휘발성 성분을 함유하지 않아 건조한 공급 기체 조건하에서 장시간의 운전하더라도 활성을 오랫동안 지속할 수 있는 분리막의 개발이 절실히 요구된다고 하겠다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<16> 따라서, 본 발명에서는 고분자 전지 등에 사용되는 비휘발성 고분자 전해질의 원리를 축진 수송 분리막에 도입하여 건조한 상태에서도 알켄과 같은 불포화 탄화수소에 대한 투과성과 선택성이 높고 운반체의 손실과 같은 안정성 문제가 없으며 활성을 장시간 지속할 수 있는 축진 수송 분리막을 제조하고자 한다.

<17> 즉, 본 발명의 목적은 알켄계 탄화수소와 알칸계 탄화수소 혼합물에서 알켄계 탄화수소를 분리하는데 적용하기 위한 것으로서, 전이금속염과 프탈릭 구조를 포함하는 고분자로 구성된 고체 고분자 전해질을 다공성 지지체 위에 코팅함으로써, 알켄에 대한 투과성과 선택성이 높을 뿐만 아니라 액체 용매의 공급이 없는 장시간의 건조한 운전 상황에서도 활성을 지속하는 등 탁월한 특성을 나타내는 축진 수송 분리막을 제조하는 데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<18> 본 발명에 의해 제조된 축진 수송 분리막에서는 비휘발성 고분자 전해질 안에 있는 고분자 리간드와 금속염의 금속 이온이 착체를 형성하고 알켄의 이중 결합이 착체의 금속이온과 선

택적 및 가역적으로 반응하여 알켄의 수송을 촉진시키므로 알켄계 탄화수소를 선택적으로 분리할 수 있다.

<19> 특히 프탈릭 구조를 포함한 고분자를 사용함으로써 전이금속 이온을 배위할 수 있다.

그래서 산소 및(또는) 질소를 포함한 기능기가 있는 고분자를 사용하였을 때의 전이금속 전해질막의 성능저하, 특히 전이금속 이온의 전이금속 입자로의 환원 현상이 생기지 않아 오랜시간 성능이 유지되는 전이금속 전해질막을 제조할 수 있다.

<20> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

<21> 본 발명에 따른 촉진 수송 분리막은 전이금속염 및 프탈릭 구조를 포함한 고분자로 구성되며 운전 온도에서 고체 상태인 고체 고분자 전해질층 및 이를 지지하는 다공성 지지막으로 이루어져 있다.

<22> 본 발명에서 분리하고자 하는 탄화수소 혼합물은 1종 이상의 알켄계 탄화수소와 1종 이상의 알칸계 탄화수소 또는 불활성 기체를 함유하는 혼합물로, 상기 알켄계 탄화수소로는 메탄, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 1,3-부타디엔, 이소부틸렌 및 이소프렌 등이 있으며, 상기 알칸계 탄화수소로는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 이소부탄 등이 있고, 상기 불활성 기체로는 산소, 질소, 이산화탄소, 일산화탄소 및 물 등이 있다.

<23> 본 발명에서 사용되는 다공성 지지막은 투과성이 좋으며 충분한 기계적 강도를 유지할 수 있는 것이면 어떤 것이든지 사용 가능하다. 예를 들면, 일반적인 다공성 고분자막이나 세라믹 막을 모두 사용 가능하며 지지막의 형상도 평판형, 튜브형, 관형 등 어떤 것이든지 이용 가능하다.

- <24> 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질층은 운반체로 작용하는 전이금속염과 프탈릭 구조를 포함한 비휘발성 고분자로 구성되어 있으며, 전해질내의 전이금속염은 단순히 분산되어 있거나 섞여 있는 것이 아니라 고분자 상에서 금속 양이온과 음이온으로 해리되어 있다. 이는 전이금속 이온이 고분자의 프탈릭 구조와의 강한 상호작용에 의하여 착체를 형성할 수 있기 때문이다. 따라서 본 발명에 따른 분리막은 기존의 막과는 달리 운반체가 활성을 유지하기 위해서 물을 필요로 하지 않으며 고분자 매트릭스를 팽윤시키기 위하여 다른 물질을 첨가할 필요가 없고 건조한 상태의 알켄계 탄화수소의 수송을 선택적으로 촉진시킨다.
- <25> 본 발명에 따른 촉진 수송 분리막에서 알켄계 탄화수소를 선택적으로 분리하는데 실질적으로 영향을 미치는 것은 운반체로 작용하는 전이금속염과 프탈릭 구조를 포함한 고분자로 구성된 전해질로서, 이의 특성에 따라 알켄계 탄화수소를 이에 상응하는 알칸계 탄화수소로부터 선택적으로 투과 분리하는 특성이 결정된다.
- <26> 전이금속염은 금속 양이온과 염의 음이온으로 구성되어 있어 고분자 상에서 이온으로 해리되며 금속의 양이온은 알켄계 탄화수소의 이중 결합과 가역적으로 반응하여 착체를 형성하여 촉진 수송에 직접 참여하게 된다. 즉, 전해질 내에서 금속의 양이온은 염의 음이온, 고분자, 알켄계 탄화수소와 상호 작용 하에 놓이게 되는데 이들 각각을 잘 선정해야만 선택성과 투과성이 높은 분리막을 얻을 수 있게 된다. 또한, 선택된 고분자와 형성된 금속 착체의 안정성도 장기간 운전에 사용하는 데에 중요한 역할을 하게 된다.
- <27> 전이금속이 용액 중에서 알켄계 탄화수소와 가역 반응하는 사실은 잘 알려져 있다 (J. P. C. M. Van Dongen, C. D. M. Beverwijk, J. Organometallic Chem. 1973, 51, C36). 운반체로서 전이금속 이온의 성능은 알켄과 형성하는 π -착물화의 크기에 의해 결정되는데, π -착물화의 크기는 전기음성도에 따라 결정된다. 전기음성도는 한 원자가 다른 원자와 결합하였을

때 공유한 전자를 끄는 상대적인 세기의 척도이다. 하기 표 1에 전이금속들의 전기음성도 값이 나타나 있다.

<28> 【표 1】

전이금속의 전기음성도

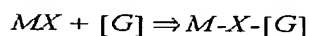
전이금속	Sc	V	Cr	Fe	Ni	Cu
전기음성도	1.4	1.6	1.7	1.8	1.9	1.9
전이금속	Y	Nb	Mo	Ru	Pd	Ag
전기음성도	1.3	1.6	2.2	2.2	2.2	1.9
전이금속	La	Ta	W	Os	Pt	Au
전기음성도	1.0	1.5	2.4	2.2	2.3	2.5

<29> 금속의 전기음성도가 크면 금속 원자가 다른 원자와 결합하였을 때 전자를 더 세게 끌어당긴다. 만일 금속의 전기음성도가 너무 크면 알켄의 π 전자와 비가역 반응을 할 가능성이 많아 촉진 수송의 운반체로서 적당치 않다. 반대로 금속의 전기음성도가 낮을 경우 알켄과 상호작용이 작아 운반체로서의 역할을 할 수 없다.

<30> 따라서, 전이금속 이온이 알켄과 가역적으로 반응하기 위해서는 전이금속의 전기음성도가 1.6에서 2.3 정도의 범위가 적당하다. 이 범위에 있는 바람직한 전이금속으로는 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt 또는 이들 금속의 복합체 등이 있다.

<31> 전이금속염의 음이온은 전이금속 이온과 알켄계 탄화수소의 가역적 반응성을 증가시키기 위해서, 특히, 전이금속과 착체를 형성한 알켄이 유출물(effluent) 측에서 탈리를 용이하게 하는 역반응 속도를 증가시키기 위해서 중요한 역할을 한다. 전이금속이 알켄의 운반체 역할을 하기 위해서는 전이금속염 MX는 고분자 상에서 용해(Solvation)되어 하기 반응식 1과 같이 착체를 만들어야 한다.

<32> 【반응식 1】



<33> 여기서, [G]와 M-X-[G]는 각각 고분자의 작용기와 착체를 나타낸다.

<34> 전이금속염을 이룰 수 있는 음이온들이 고분자 상에서 용해되는 경향의 차이는 일반적으로 고분자의 유전 상수 차이에 의해 좌우되지만 일반적으로 고분자가 극성이 작은 경우 대부분의 음이온은 용해 안정성이 저하되게 된다. 이때 전이금속염의 격자 에너지가 작을수록 음이온이 양이온과 강한 이온쌍을 만들려는 경향이 줄어들게 되어 음이온의 용해 안정성 저하가 완화된다.

<35> 따라서, 본 발명의 촉진 수송 분리막에서 전이금속염의 용해가 용이하게 일어나도록 하고 용해 안정성을 증대시키려면 전이금속염의 음이온은 주어진 전이금속 양이온에 대해 격자 에너지가 작은 것을 선택하는 것이 바람직하다. 하기 표 2에는 대표적인 전이금속염의 격자 에너지가 나타나 있다.

<36> 【표 2】

금속염의 격자 에너지 [kJ/mol]^{a)}

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Cu ⁺	Co ²⁺	Mo ²⁺	Pd ²⁺	Ni ²⁺	Ru ³⁺
F ⁻	1036	923	823	967	1060 ^{b)}	3018			3066	
Cl ⁻	853	786	715	915	996	2691	2733	2778	2772	5245
Br ⁻	807	747	682	904	979	2629	2742	2741	2709	5223
I ⁻	757	704	649	889	966	2545	2630	2748	2623	5222
CN ⁻	849	739	669	914	1035					
NO ₃ ⁻	848	756	687	822	854 ^{b)}	2626			2709	
BF ₄ ⁻	705 ^{b)}	619	631	658 ^{b)}	695 ^{b)}	2127			2136	
CIO ₄ ⁻	723	648	602	667 ^{b)}	712 ^{b)}					
CF ₃ SO ₃ ⁻	779 ^{b)}	685 ^{b)}	600 ^{b)}	719 ^{b)}	793 ^{b)}					
CF ₃ CO ₂ ⁻	822 ^{b)}	726 ^{b)}	658 ^{b)}	782 ^{b)}	848 ^{b)}					

a) 문헌 [H.D.B. Jenkins, CRC Handbook, 74th Ed., 12-13 (1993)] 참조

b) $M^+_{(g)} + X^-_{(g)} \rightarrow MX_{(g)}$ 와 같은 이온쌍 형성에 대한 착화 에너지를 6-311+G*의 기본 조 함수를 사용한 밀도 함수 이론 (Density Function Theory, DFT)의 Becke3LYP 방법 (Becke3/6-311 + G* //Becke3/6-311+G*)을 사용하여 계산한 후 계산된 값을 문헌a)에 나와 있는 격자 에너지와의 선형 회귀를 통하여 상관계수가 0.94 이상의 양호한 직선성이 있음을 확인하였다. 따라서, 문헌에 나와 있지 않은 염들의 격자 에너지는 위에서 얻은 상관관계를 이용하여 추정하였다.

<37> 본 발명이 목적하는 촉진 수송 분리막의 전이금속염을 구성하는 음이온은 양이온과 강한 이온쌍을 만들려는 경향을 억제하고 용해 안정성을 증대시키기 위해 여러 가지 음이온들 중 염의 격자 에너지가 2500 kJ/mol 이하인 것들로 선택하는 것이 바람직하다.

<38> 표 2에서 나타낸 여러 가지 금속염들 중 여기에 해당하는 것으로는 Ag⁺나 Cu⁺와 염을 구성하는 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, NO₃⁻, BF₄⁻를 들 수 있지만, 본 발명에서 적용할 수 있는 음이온은 표 2에서 예시한 것들에 국한되지는 않는다.

<39> 일반적으로 음이온의 용해 안정성은 F⁻ << Cl⁻ < Br⁻ < I⁻ ~ SCN⁻ < CIO₄⁻ ~ CF₃SO₃⁻ < BF₄⁻ ~ AsF₆⁻의 순으로 나타나는데 오른쪽에 있는 종류일수록 격자 에너지가 작은 것으로, 금속염의 양이온과 강한 이온쌍을 만들려는 경향이 줄어들게 된다. 이와 같이 격자 에너지가

작아 본 발명이 목적하는 축진 수송 분리막에 적합한 많은 종류의 음이온들은 전지나 전기화학 캐패시터 등과 같은 전기화학 장치에 이미 널리 이용되고 있다. 이런 종류 음이온들로는 SCN^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^- , BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , AlCl_4^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 등이 있지만, 여기에서 예시한 음이온들 이외에도 많은 종류의 음이온이 있으며 본 발명의 목적에 부합하는 음이온은 여기에서 예시한 것들에 국한되는 것은 아니다.

<40> 또한, 본 발명의 축진 수송 분리막에는 전이금속의 단일염 뿐만 아니라 $(\text{M}_1)_x(\text{M}_2)_x\text{X}_y$ 나 $(\text{M}_1)_x(\text{X}_1)_y(\text{M}_2)_x(\text{X}_2)_y$, 또는 유기염-전이금속염과 같은 전이금속의 복합염(여기서 M_1 , M_2 는 양이온을 나타내고, X , X_1 , X_2 는 음이온을 나타내며, x , x' , y , y' 는 원자가를 나타낸다) 및 1종 이상의 염들의 물리적 혼합물도 사용 가능하다.

<41> 전이금속의 복합염들의 예로서는 RbAg_4I_5 , Ag_2HgI_4 , $\text{RbAg}_4\text{I}_4\text{CN}$, AgHgSI , AgHgTeI , Ag_3SI , $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$, $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{AsO}_4$, $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$, $\text{Ag}_{19}\text{I}_{15}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$, $\text{Rb}_3\text{Cu}_7\text{Cl}_{10}$, AgI -(테트라알킬 암모늄 요오다이드), AgI -(CH_3) $_3\text{SI}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{CH}_3\text{I}-\text{CuI}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{Br}-\text{CuBr}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}-\text{CuBr}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{HCl}-\text{CuCl}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{I}-\text{CuI}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{Br}-\text{CuBr}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CuCl}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NCH}_3\text{I}-\text{CuI}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NCH}_3\text{Br}-\text{CuBr}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON} \cdot \text{CH}_3\text{I}-\text{CuI}$ 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명의 취지 내에서 여기에서 예시한 복합염들이나 염들의 혼합물의 경우와 유사한 수많은 조합을 만들 수 있으므로, 본 발명이 상기에서 예시한 경우들에 국한되는 것은 아니다.

<42> 본 발명에 사용되는 고분자는, 전술한 바와 같이, 프탈릭 구조를 포함하고 있어 전이금속염과 착체를 만들고 또한 전이금속 이온에 배위할 수 있도록 하여야 한다. 즉, 본 발명이 목적하는 축진 수송 분리막의 고체 전해질에 사용되는 고분자들은 전이금속염과 상호작용할 수 있게 프탈릭 구조를 포함하고 있어야 한다. 대표적인 고분자로는 폴리에틸렌 프탈레이트(-COC

$\text{H}_4\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}-$), 폴리올 ($-\text{ORCOH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCO}_2\text{RCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2-$, $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6$ 또는 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ OH), 폴리디알킬프탈레이트 ($-\text{H}_2\text{CHCH}_2\text{COCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$) 그리고 폴리(에틸렌 프탈레이트-코-1,4-페닐렌 프탈레이트) (poly(ethylene phthalate-co-1,4-phenylene phthalate), $-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{O-co-COC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$) 등이 있다.

<43> 본 발명의 촉진 수송 분리막에는 이들 각각의 고분자 단독, 이들 고분자들의 단일중합체, 공중합체, 또는 이들 고분자를 주쇄 또는 측쇄로 하는 유도체, 또는 이 고분자들의 물리적 혼합물 등 어떤 형태든지 본 발명의 목적에서 벗어나지 않으면 적용 가능하다. 또한 앞에서 예시한 고분자들 외에도 많은 종류의 고분자들이 있으며 본 발명의 목적에 부합하는 고분자들은 상기에 예시한 것들에 국한되는 것은 아니다.

<44> 본 발명에서의 촉진 수송 분리막은 고분자 용액을 다공성 지지막 위에 도포한 후 건조하여 제조한다. 고분자 전해질 용액은 구성하는 전이금속염과 프탈릭 구조를 포함한 고분자 액체 용매에 녹여 코팅 용액을 만든다. 이 과정에서 이용되는 액체 용매는 전이금속과 고분자를 용해할 수 있어야 하고 지지막에 손상을 주지 않는 것이면 어떤 것이든지 사용 가능하다.

<45> 지지막 위에 전해질 코팅 용액을 도포하는 방식은 이미 잘 알려진 바와 같이 여러 가지가 있으며 간편하게는 블레이드/나이프 (Blade/Knife) 코팅법, 마이어 바아 (Mayer Bar) 코팅법, 딥 (Dip) 코팅법, 에어 나이프 (Air Knife) 코팅법과 같은 방식을 이용할 수 있다.

<46> 지지막 위에 형성한 고체 전해질의 건조후 두께는 투과성을 증대시키기 위해 되도록 작게 하는 것이 바람직하다. 그러나, 고체 전해질층의 건조 두께가 너무 작으면 다공성 지지막의 기공을 다 막지 못하거나 운전시 압력차에 의해 천공 (Puncture)이 생겨 선택성이 저하될

우려가 있다. 따라서 고체 전해질층의 건조 두께는 $0.05\ \mu\text{m}$ 내지 $10\ \mu\text{m}$ 가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 $0.1\ \mu\text{m}$ 내지 $3\ \mu\text{m}$ 가 적당하다.

<47> 이렇게 제조한 촉진 수송막의 또 다른 특징은 알켄에 대한 높은 선택 투과성이다. 본 발명에 따라 제조한 촉진 수송막은 기존에 보고된 알켄계 탄화수소에 대한 선택성을 뛰어넘는 매우 높은 선택도를 보였으며, 고체 전해질이 금속염과 비휘발성 고분자로 구성되어 있기에 완전 건조한 상태에서도 활성을 유지한다. 또한, 운전시에 휘발할 수 있는 성분이 없어 장기 운전 안정성이 높아 실제 알칸/알켄 분리 공정에 적용하기에 적합하다.

<48> 이하, 하기 실시예들로서 본 발명을 보다 상세히 설명하지만, 본 발명은 이에 국한되는 것은 아니다.

<49> <실시예 1>

<50> 에틸렌 글리콜과 프탈릭 언하이드라이드 (phthalic anhydride)의 축합 반응을 통해 폴리에틸렌 프탈레이트 (PEP) ($M_w=19,800$)를 제조한 후, 0.1g 의 폴리에틸렌 프탈레이트를 0.9g 의 테트라하이드로푸란 (THF)에 녹여 균일하고 투명한 고분자 용액 (고분자 농도 10 중량%)을 얻었다.

<51> 이 용액에 $[\text{C}=\text{O}]:[\text{Ag}]=1:1$ 의 몰비가 되도록 0.1g 의 실버 테트라플루오르보레이트 (AgBF_4 , 98%, Aldrich Co.)를 첨가하였다. 제조된 용액을 폴리에스터 다공성막 (Track etched membrane, $0.1\ \mu\text{m}$ polyester, Whatman) 위에 마이어 바아를 이용하여 코팅하였다. 고배율 전자 현미경 (SEM)으로 관찰 결과 실제 분리층의 두께는 약 $1.5\ \mu\text{m}$ 정도였다. 이렇게 제조된 분리막을 상온에서 건조오븐에서 2시간, 진공오븐에서 48시간동안 보관하여 완전히 건조하였다.

<52> 각각 제조된 막에 대한 분리 성능은 상온에서 프로필렌/프로판 혼합 기체 (50:50 부피%)를 사용하여 수행하였으며, 투과된 기체의 투과도는 버블 유량계로 측정하였고, 조성비는 기체 크로마토그래피로 측정하였다. 측정 결과를 단위 GPU [$10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$]로서 하기 표 3에 나타내었다. 표 3에서 보는 바와 같이, 혼합 기체 투과도와 선택도는 압력에 비례하여 조금씩 감소하는 현상을 보였다.

<53> 【표 3】

압력 (psig)	혼합 기체 투과도 (GPU)	혼합 기체 선택도 (프로필렌/프로판)
10	6.3	54.4
20	5.2	53.8
30	4.8	52.7
40	4.5	52.3

<54> <실시예 2>

<55> 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 분리막에 대해 상온에서 장시간 운전 성능을 평가하였다. 분리 성능은 상단부 압력이 40 psig이고 투과부 압력이 대기압 (0 psig)인 조건에서 프로필렌/프로판 혼합 기체 (50:50 부피%)를 사용하여 수행하였으며, 투과된 기체의 투과량은 버블 유량계로, 조성비는 기체 크로마토그래피로 각각 측정하여, 분리막의 장시간 운전 성능을 평가하였다. 또한, 본 발명에 속하지 않는, 산소를 포함하는 기능기가 있는 폴리(2-에틸-2-옥사졸) (POZ)/AgBF₄ 분리막에 대해 상기와 동일하게 장시간 운전 성능을 평가하여, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

<56> 하기 표 4에서 보는 바와 같이, 본 발명에 속하지 않는 POZ/AgBF₄ 분리막의 경우 시간이 지남에 따라 투과도와 선택도가 계속 감소함에 비하여, 본 발명에 따른 PEP/AgBF₄ 분리막은 150시간 정도의 장시간 운행하였을 때까지 성능이 거의 떨어지지 않고 유지됨을 알 수 있었다.

<57> 【표 4】

시간 (hour)	PEP/AgBF ₄		POZ/AgBF ₄	
	혼합가스 투과도 (GPU)	혼합가스 선택도 (프로필렌/프로판)	혼합가스 투과도 (GPU)	혼합가스 선택도 (프로필렌/프로판)
2	6.1	52.3	16	52
6	5.8	50.8	15	52
12	5.9	52.9	12	51
24	5.4	53.2	13	48
48	5.5	54.7	12	42
72	5.8	53.6	7	37
96	5.9	51.1	5	34
120	6.3	53.5	4	31
144	6.2	53.6	3	29

<58> <실시예 3>

<59> 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 분리막에 대해 고분자와 AgBF₄의 조성비에 따른 투과도 및 선택도를 실시예 2에 기재된 방법으로 측정하여, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다. 표 5에서 보는 바와 같이, 은염이 들어가지 않은 고분자 분리막은 촉진 현상을 보이지 않다가, 은염의 물비가 점차 증가함에 따라 투과도가 서서히 증가하나, 선택도는 1:1에서부터 촉진 현상을 보였다. 1:1 이상의 조성비에서는 더 이상 변하지 않은 일정한 상태를 나타내었다.

<60> 【표 5】

물비 (PEP/AgBF ₄)	혼합 기체 투과도 (GPU)	혼합 기체 선택도 (프로필렌/프로판)
no AgBF ₄	1.09	0.98
10:1	3.2	1.5
7:1	3.8	1.2
5:1	4.1	1.4
3:1	4.5	1.3
2:1	4.9	1.6
1:1	5.8	53.5
1:2	5.6	54.2
1:3	5.8	53.9

<61> <실시예 4>

<62> 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였으나, AgBF_4 대신에 AgCF_3SO_3 를 사용하여 분리막을 제조하였다. 실시예 2에 기재된 동일한 방법 및 조건 하에서 장시간 운전 성능을 평가하여, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다. 표 6에서 보는 바와 같이, 150시간 정도의 장시간 운행하였을 경우도 분리막의 성능이 거의 떨어지지 않고 유지됨을 알 수 있었다.

<63> 【표 6】

시간 (hour)	혼합 기체 투과도 (GPU)	혼합 기체 선택도 (프로필렌/프로판)
2	12.4	14.5
6	12.4	15.7
12	12.7	15.4
24	12.8	15.8
48	12.2	15.2
72	12.3	15.5
96	12.6	16.0
120	12.5	15.8
150	12.4	15.7

【발명의 효과】

<64> 본 발명에 따라 제조한 촉진 수송 분리막은 기존에 보고된 알켄계 탄화수소에 대한 선택성을 뛰어 넘는 매우 높은 선택도를 보이며, 고체 고분자 매질이 전이금속염과 강한 상호작용을 할 수 있는 프탈릭 구조를 포함하고 있기 때문에 산소 및(또는) 질소를 포함하는 기능기가 있는 고분자 매질을 사용하였을 때의 문제점, 예를 들면 전이금속 이온의 전이금속 입자로의 환원 현상을 줄일 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

전이금속염 및 프탈릭 구조를 포함한 고분자로 구성된 고체 고분자 전해질층 및 다공성 지지막으로 이루어진, 탄화수소 혼합물로부터 알켄계 탄화수소를 분리하기 위한 촉진 수송 분리막.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 전이금속염의 양이온이 전기음성도가 1.8 - 2.3인 촉진 수송 분리막.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 전이금속은 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt 및 이들 금속의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉진 수송 분리막.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 전이금속염의 음이온이 이 음이온을 함유하는 전이금속염의 격자 에너지가 2500 kJ/mol 이하인 촉진 수송 분리막.

【청구항 5】

제4항에 있어서, 금속염의 음이온이 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_3^- , SCN^- , ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$, BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , $AlCl_4^-$, $N(SO_2CF_3)_2^-$, $C(SO_2CF_3)_3^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉진 수송 분리막.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 전이금속염이 전이금속의 복합염 또는 전이금속염들의 혼합물을 포함하는 것인 촉진 수송 분리막.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 고분자가 폴리에틸렌 프탈레이트, 폴리디알릴프탈레이트, 폴리(에틸렌 프탈레이트-코-1,4-페닐렌 프탈레이트) 및 이들의 물질적 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉진 수송 분리막.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 다공성 지지체가 통상의 복합 분리막을 제조하는데 이용되는 다공성 고분자 또는 다공성 세라믹 지지체인 촉진 수송 분리막.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 탄화수소 혼합물이 1종 이상의 알켄계 탄화수소와 1종 이상의 알칸계 탄화수소 또는 불활성 기체를 함유하고 있는 것인 촉진 수송 분리막.

【청구항 10】

제9항에 있어서, 알켄계 탄화수소가 메탄, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 1,3-부타디엔, 이소부틸렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 알칸계 탄화수소가 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 이소부탄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며, 불활성 기체가 산소, 질소, 이산화탄소, 일산화탄소, 물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉진 수송 분리막.